



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06082777 A**(43) Date of publication of application: **25.03.94**

(51) Int. Cl.

G02F 1/1335(21) Application number: **04238282**(22) Date of filing: **07.09.92**(71) Applicant: **SUMITOMO CHEM CO LTD**(72) Inventor:
SAKATANI TAIICHI
KURODA TOSHIYA
AZUMA KOJI
SHIMIZU AKIKO
SHINTO TADASHI**(54) LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE****(57) Abstract:**

PURPOSE: To easily manufacture a large size liquid crystal display device (homeotropic type) excellent in visual angle characteristic by using a phase difference film using an inorganic layered compound layer as a compensating phase difference film.

CONSTITUTION: A liquid crystal display device formed of a liquid crystal cell having a nematic liquid crystal molecule provided with negative dielectric constant anisotropy, the liquid crystal cell being nipped by a pair of transparent bases having electrodes and held in parallel to each other in the state where the electrodes are mutually opposed, and having the structure in which

the liquid crystal molecule long axis is oriented vertically to the transparent bases in the state where no voltage is applied; a pair of linear polarizing films arranged on the outside of the liquid crystal cell; and a compensating phase difference film arranged in at least one space between the liquid crystal cell and the linear polarizing films. As the compensating phase difference film, a phase difference film using an inorganic layered compound layer in which the refraction factor in the film surface is larger than the refraction factor in the thickness direction. In the manufacture of the phase difference film, an optically transparent resin is preferably mixed to the inorganic layered compound.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-82777

(43)公開日 平成6年(1994)3月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	7408-2K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-238282	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成4年(1992)9月7日	(72)発明者	阪谷 泰一 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
		(72)発明者	黒田 俊也 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
		(72)発明者	東 浩二 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶表示装置

(57)【要約】

【目的】 視野角特性等に優れたホメオトロピック型液晶表示装置を提供する。

【構成】 補償用位相差フィルムとして、面内の屈折率が厚み方向の屈折率よりも大きい無機層状化合物層を用いた位相差フィルムを用いることにより、視野角特性等に優れた大型のホメオトロピック型液晶表示装置を製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】電極を有しかつ電極が対向した状態で平行に保たれた一対の透明基板に挟持され、電圧を印加しない状態で液晶分子長軸が透明基板に垂直な方向に配向した構造をとっている負の誘電率異方性を有するネマチック液晶分子を有した液晶セル、該液晶セルの外側に配置された一対の直線偏光フィルム及び該液晶セルと該直線偏光フィルムとの間の少なくとも 1 つに配置された補償用位相差フィルムからなるホメオトロピック型液晶表示装置において、補償用位相差フィルムとして、フィルム面内の屈折率が厚み方向の屈折率より大きい無機層状化合物層を用いた位相差フィルムを用いたことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 2】面内の屈折率が厚み方向の屈折率より大きい無機層状化合物層を用いた位相差フィルムが光学的に透明な樹脂を含有していることを特徴とする請求項 1 記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、ホメオトロピック型液晶表示装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】液晶表示装置は、単純マトリックス駆動方式による 10 インチ程度的大型液晶表示装置が可能となり、大表示容量を必要とするラップトップ型ワープロ、パソコン等に用いられるようになった。しかしながら液晶表示装置の中でも、電極を有しかつ電極が対向した状態で平行に保たれた一対の透明基板に挟持され、電圧を印加しない状態では液晶分子長軸が透明基板に垂直な方向に配向した構造をとっている負の誘電率異方性を有するネマチック液晶分子を有する液晶セルを備えたホメオトロピック型液晶表示装置は、高コントラストを実現できる等の特徴を有しているが、視野角特性が不充分、即ち液晶分子が有する複屈折性のため見る角度によりコントラストが低下したり色相が変化するという欠点を有している。

【0003】これを解決するために、特開平 2-15238 に示されている様に、液晶の複屈折性を補償する補償層として、フィルム面内のレターデーションがほとんど無くフィルム面内の屈折率が厚み方向の屈折率より大きい位相差フィルムを用いる方法が開発されている。フィルム面内のレターデーションがほとんど無かつフィルム面内の屈折率が厚み方向の屈折率より大きい位相差フィルムを得る方法としては、正の屈折率異方性を有する高分子フィルムをバランス良く二軸延伸する方法、熱可塑性樹脂をプレスする方法、結晶から切り出す方法等が知られているが、これらの方法により広い面積で均一の品質を得ることは難しく、大面積の液晶表示装置へ応用することは困難であり、またその量産性も優れているとは言いがたい。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討した結果、無機層状化合物層を用いた位相差フィルムを用いることにより、このような課題が解決できるとを見出し本発明に到達した。即ち、本発明は、電極を有しかつ電極が対向した状態で平行に保たれた一対の透明基板に挟持され、電圧を印加しない状態で液晶分子長軸が透明基板に垂直な方向に配向した構造をとっている負の誘電率異方性を有するネマチック液晶分子を有した液晶セル、該液晶セルの外側に配置された一対の直線偏光フィルム及び該液晶セルと該直線偏光フィルムとの間の少なくとも 1 つに配置された補償用位相差フィルムからなるホメオトロピック型液晶表示装置において、補償用位相差フィルムとして、フィルム面内の屈折率が厚み方向の屈折率より大きい無機層状化合物層を用いた位相差フィルムを用いたことを特徴とする液晶表示装置に関するものである。

【0005】本発明に用いる無機層状化合物とは、単位結晶層が互いに積み重なった層状構造をなしており、単位結晶層同士の結合が比較的弱いため、単位結晶層の構造を破壊する事なく、単位結晶層間に種々の物理・化学的方法でイオンや分子を挿入させることができるものをいい、面内の屈折率が厚み方向の屈折率と異なるという性質を有している。

【0006】このような無機層状化合物は、「層間化合物の開発と応用」（加藤忠蔵、黒田一幸編 株式会社シーエムシー 1985 年発行）に記載されており、例えば、粘土系鉱物、カルコゲン化物、リン酸ジルコニウム系化合物、遷移金属酸素酸塩、層状ポリケイ酸塩、金属オキシハロゲン化物およびそれらの単位結晶層間にイオンや分子を挿入した層間修飾体を挙げることができ、本発明では面内の屈折率が厚み方向の屈折率より大きい無機層状化合物が用いられ、中でも粘土系鉱物が好ましく使用される。

【0007】粘土系鉱物は 2 つのタイプに分類される。第 1 のタイプは、シリカの 4 面体層の上部にアルミニウムやマグネシウムなどを中心金属にした 8 面体層を有する 2 層構造より構成される単位結晶層を有するタイプであり、第 2 のタイプは、シリカの 4 面体層がアルミニウムやマグネシウムなどを中心金属にした 8 面体層の両側をサンドイッチした 3 層構造より構成される単位結晶層を有するタイプである。第 1 のタイプとしてはカオリナイト族、アンチゴライト族をあげることができ、第 2 のタイプとしてはイオン交換カチオンの数によって、スメクタイト族、パーミキュライト族、マイカ族などをあげることができる。

【0008】粘土系鉱物の具体例としては、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフィライト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ナトリウム 4 珪素雲母、ナト

リウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、パーミキュライト、金雲母、ザンソフィライト、緑泥石などがあげられる。

【0009】粘土系鉱物の中でも、化学合成され不純物の少ないナトリウム 4 珪素雲母やスメクタイト族は透明性などに優れるため好ましく、スメクタイト族に属するものとしては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイトおよびそれらと類似の結晶構造を持つ化学合成品等が例示できる。無機層状化合物を膨潤または分散させたものをキャスト法、コート法等により離型性のある基板、例えば表面に離型処理を施したポリエステルフィルム、に製膜後、該基板から剥離する方法等を用いることにより、面内の屈折率が厚み方向の屈折率より大きな無機層状化合物層を用いた位相差フィルムを連続的に製造することができる。

【0010】無機層状化合物を膨潤又は分散させるために用いる溶媒としては、無機層状化合物の各単位結晶層の層間を膨潤させるもの、なかでもコロイド状を呈するまで単位結晶層間を膨潤させ得るものが好ましく、単位結晶層間が有機物で修飾されていない粘土系鉱物の場合を例にとれば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ニトロメタン、水、メタノール、エチレングリコール等を用いることができる。

【0011】そして、製膜後の透明性を良好とするためには、不純物を含まず、粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の無機層状化合物を用いるのが好ましい。粒径を可視光線波長以下に制御した合成スメクタイト族は、これらの点で好ましく、中でも合成ヘクトライトが好ましい。

【0012】また、無機層状化合物層を用いた位相フィルムを製造するにあたり、光学的に透明な樹脂を無機層状化合物に混合することは、製膜性だけでなく、力学的性質及び耐久性が向上し好ましい。

【0013】混合に供する光学的に透明な樹脂としては、特に限定はなく、無機層状化合物の種類により疎水性樹脂や親水性樹脂から適宜選択でき、単独でも複数の樹脂のブレンド物でもよく、少量であれば耐候剤、可塑剤等の樹脂添加剤を含有していても差し支えない。

【0014】無機層状化合物と光学的に透明な樹脂との比は特に限定されないが、無機層状化合物／光学的に透明な樹脂の体積比が 0.1～1.0 の範囲であることが、製膜性及び無機層状化合物層の割れ防止など力学的性質向上のため好ましい。

【0015】無機層状化合物と光学的に透明な樹脂とを混合したものの製膜方法としては、製膜後に無機層状化合物の単位結晶層間が広がり、単位結晶層間を樹脂が占めている構造をとることができる方法であれば特に限定はない。

【0016】例えば、無機層状化合物と光学的に透明な樹脂を熱混練し押し出し成形する方法、無機層状化合物

を溶媒に膨潤又は分散させたものと光学的に透明な樹脂を混合し押し出し成形する方法、無機層状化合物を溶媒に膨潤又は分散させたものと光学的に透明な樹脂を溶解した溶液とを均一混合したものをキャスト法により製膜する方法等があげられるが、中でも無機層状化合物を溶媒に膨潤又は分散させたものと光学的に透明な樹脂を溶解した溶液とを均一混合したものをキャスト法により製膜する方法が好ましい。

【0017】無機層状化合物として、水に膨潤または分散させることができる粘土系鉱物を用いる場合、親水性樹脂としては、非イオン性親水性樹脂（ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリ酢酸ビニル部分ケン化物等のポリビニルアルコール系重合体、セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボメトキシセルロース等のセルロース系重合体、ポリビニルピロリドン、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール等）、カチオン性親水性樹脂（ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルピリジンの N-アルキル化物、キトサン等）及びアニオン性親水性樹脂（ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリスチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム等）等を用いることができる。

【0018】製膜性の向上及び無機層状化合物層の割れ防止等の力学的性質の向上のためには、非イオン性親水性樹脂、なかでもポリビニルアルコール系重合体を用いることが好ましく、ケン化度 70% 以上でかつ重合度 200～1800 のポリビニルアルコールは、水に膨潤または分散することができる粘土系鉱物との混合性や製膜後の透明性に優れており、特に好ましい。

【0019】無機層状化合物層を用いた位相フィルムは、取り扱いの点から、面内の複屈折性を持たないか又は面内の複屈折性の非常に小さい透明基板上に製膜させて、透明基板上に積層された形態の位相フィルムとしてもよい。透明基板としては、例えば面内のレターデーション値が 50nm 以下であって、光学的に均一で、無機層状化合物を膨潤または分散した液を均一に製膜できるものが使用される。このような透明基板としては、清浄なガラス基板、キャスト製膜法により作製された透明樹脂基板、表面ケン化処理を行ったセルロース系フィルムが例示でき、中でも表面ケン化処理を行ったセルロース系フィルムが好ましい。

【0020】無機層状化合物層の透明基板への積層方法としては、例えば、表面シリコン処理したポリエステルフィルムやフッ素加工されたステンレス板などの離型性ある基板上で製膜した後剥離し、次に基板から剥離した無機層状化合物層と透明基板を接着剤、粘着剤などで貼合して積層する方法、無機層状化合物を溶媒に膨潤または分散させたものを透明基板上でキャスト製膜して無機層状化合物層を透明基板に積層する方法、無機層状化合物

物を溶媒に膨潤又は分散させたものと光学的に透明な樹脂を溶解した溶液とを均一混合したものをキャスト法により製膜する方法や無機層状化合物層を透明基板上に押し出しラミネートする方法が例示できるが、中でも、無機層状化合物を溶媒に膨潤又は分散させたものと光学的に透明な樹脂を溶解した溶液とを均一混合したものを、塗布、乾燥して製膜する方法が好ましい。

【0021】無機層状化合物層を用いた位相差フィルムに使用されている無機層状化合物は、その単位結晶構造が単位結晶層という平面構造であるため、単独であるいは樹脂との混合状態で、単位結晶層が無機層状化合物層の表面に対して平行にかつ面内の向きはランダムに配向する。基板上に製膜した無機層状化合物層は面内のレターデーションがほぼ0nmでありかつ面内の屈折率が厚み方向の屈折率より大きい屈折率構造を有する。そして、光学特性のパラメータである $(n_{XY}-n_Z) \cdot d$ (n_{XY} はフィルム面内の平均の屈折率、 n_Z は厚み方向の屈折率、 d はフィルムの厚み)の値も所定の範囲に容易に制御でき、大面積で均一性を保つことができる。

【0022】使用にあたっては、耐久性、取り扱い性の向上のため、無機層状化合物層を用いた位相差フィルムの片面または両面に保護フィルムを積層した形態で用いることができる。保護フィルムは、可視光線領域で透明であり、面内に複屈折性を持たないかもしくは非常に小さいもので、光学的に均一なものであればよく、例えば、表面ケン化処理を行ったセルロース系フィルムが好ましく用いられる。保護フィルムの積層方法としては、例えば、粘着剤を用いて貼合する方法やポリビニルアルコールの低濃度水溶液を用いてウェットラミネート法により貼合する方法を用いることができる。

【0023】以上いずれの形態で用いるにしても、透明基板及び／又は保護フィルムに積層された形態の位相差フィルムとして、面内のレターデーションを50nm以下にする必要がある。面内のレターデーションは、好ましくは30nm以下、更に好ましくは10nm以下である。そして、無機層状化合物層の最適厚みは液晶セルの複屈折性に依存するため、液晶表示装置の視野角特性が良好となるような $(n_{XY}-n_Z) \cdot d$ 値が得られるような厚みに設定される。

【0024】なお、無機層状化合物と光学的に透明な樹脂とを混合したものは、製膜時に光学的に透明な樹脂の配向が起こり複屈折を生じることがあるが、無機層状化合物層面内のレターデーション値を50nm以下に調整することが必要であり、好ましくは30nm以下、更に10nm以下に調整するのが好ましい。無機層状化合物層には、本発明による機能を損なわない範囲で紫外線吸収剤等の添加剤を含んでもよい。

【0025】無機層状化合物層を用いた位相差フィルムをホメオトロピック型液晶セルに積層する方法は特に制限されるものではなく、粘着剤を介して貼合する等の定法を用いればよく、積層位置は液晶セルの上側または下側いずれか一方の側に貼合してもよく、上下にそれぞれ1枚を貼合してもよい。

【0026】

【発明の効果】均一性および量産性に優れた無機層状化合物層を用いた位相差フィルムを補償位相差フィルムとして用いることにより、視野角特性に優れた大型のホメオトロピック型液晶表示装置を容易に製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 清水 朗子
大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 新堂 忠
大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内